

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 23 e, 2

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

## Offenlegungsschrift 2 362 268

Aktenzeichen: P 23 62 268.6-41

Anmeldetag: 14. Dezember 1973

Offenlegungstag: 4. Juli 1974

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: 15. Dezember 1972

(33) Land: V. St. v. Amerika

(31) Aktenzeichen: 315285

(54) Bezeichnung: Detergenszusammensetzungen mit verringelter Hautreizwirung

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Cincinnati Milacron Inc., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D. F., Dr.;  
Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Als Erfinder benannt: Rieder, Walter E., Terrace Park, Ohio (V.St.A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DR.-ING. WALTER ABITZ  
DR. DIETER F. MORF  
DR. HANS-A. BRAUNS  
Patentanwälte

München, 14. Dezember 1973

Postanschrift / Postal Address  
8 München 86, Postfach 860109

Pienzenauerstraße 28  
Telefon 48 32 25 und 48 64 15  
Telegramme: Chemindus München

308-15 (EJT)

2362268

CINCINNATI MILACRON, INC.  
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

---

Detergenszusammensetzungen mit  
verringelter Hautreizwirkung

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Schutzmittel, welche die Hautreizung verhüten oder verringern. Im besonderen betrifft die Erfindung verbesserte Detergenszusammensetzungen, deren Hautreizwirkung infolge der Gegenwart derartiger Schutzmittel vermindert ist, sowie Methoden zur Verhütung oder Milderung des durch Kontakt mit bestimmten Detergentien verursachten Hautreizes.

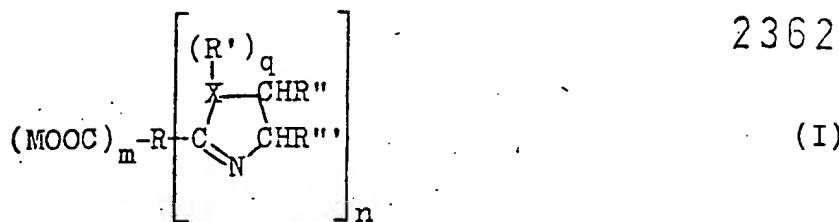
Zu den am häufigsten auftretenden Hautreizeffekten gehören jene, welche auf den Kontakt der Haut mit einem Detergens enthaltenden chemischen Präparat zurückzuführen sind. Es wird angenommen, daß diese Art der Reizung teilweise durch die Natur des Detergens selbst und teilweise durch die Widerstandsfähigkeit der Haut herabsetzende Wirkung des Detergens bedingt ist. Die meisten Detergentien verursachen einen ausgeprägten Hautreiz, dessen Ausmaß allerdings stark vom jeweiligen speziellen Detergens abhängt. Eine derartige Reizwirkung kann auftreten, wenn die Haut mit einer wäß-

rigen Lösung eines derartigen Detergents in Berührung kommt oder wenn ein solches Detergent durch Textilgut, wenn dieses mit dem Detergent gewaschen wird, aufgenommen wird und das Textilgut anschließend mit der Haut in Berührung gelangt. Da viele ansonsten brauchbare Detergentien Hautreizstoffe darstellen, muß man auf ihre Anwendung verzichten, wenn ein Hautkontakt erfolgt. Bei einigen Detergentszusammensetzungen, wie bei Geschirrspülmitteln und Shampoos, kann die Hautreizwirkung bis zu einem bestimmten Grad toleriert werden und wird in Kauf genommen, obwohl sie unerwünscht ist.

Die Ursache für den genannten Hautreizeffekt ist nicht vollständig aufgeklärt. Man nimmt jedoch an, daß Detergentien eine denaturierende Wirkung gegenüber der Keratinschicht der Haut ausüben. Diese hat zur Folge, daß andere, normalerweise keine Reizwirkung verursachende Chemikalien, welche häufig mit den Detergentien kombiniert werden, in die Haut eindringen und einen Reizeffekt hervorrufen können. Es wurden demgemäß beträchtliche Anstrengungen unternommen, Mittel zu finden, welche nicht nur den durch Detergentien an sich, sondern auch den durch übliche Zusatzstoffe enthaltende Detergentien verursachten Hautreiz verringern oder beseitigen.

Es ist somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, den durch Kontakt der Haut mit chemischen Präparaten, insbesondere Detergentszusammensetzungen, verursachten Hautreiz zu verhüten oder zu verringern. Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht ferner darin, verbesserte Detergentszusammensetzungen zu schaffen, die ein Schutzmittel enthalten, welches den Hautreiz verhüten oder verringert, der ansonsten durch den Kontakt der Haut mit entsprechenden, kein Schutzmittel enthaltenden Zusammensetzungen hervorgerufen werden würde.

Die Verhütung oder Verringerung des Hautreizes, welcher durch ein Detergent oder eine detergentshaltige Zusammensetzung mit Hautreizwirkung hervorgerufen wird, wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß man der Detergentszusammensetzung ein Schutzmittel der allgemeinen Formel I einverleibt



in der R der carboxylfreie Rest einer aromatischen, cycloaliphatischen oder Aralkyldi-, -tri- oder -tetracarbonsäure oder der carboxylfreie Rest des durch Polymerisation von 2 bis 4 Molekülen einer monomeren äthylenisch ungesättigten  $C_{12-26}$ -Fettsäure erhaltenen ungesättigten Polycarbonsäureprodukts oder des hydrierten Derivats dieses ungesättigten Polycarbonsäureprodukts ist, R' ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder einen  $C_{1-6}$ -Alkyl- oder hydroxyl- oder aminosubstituierten  $C_{1-6}$ -Alkylrest bedeutet, R'' und R''' jeweils ein Wasserstoffatom oder einen  $C_{1-6}$ -Alkylrest darstellen,

X ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom bedeutet,

M ein Wasserstoffatom oder ein Kation darstellt,

m 0, 1 oder 2 ist,

n 1, 2, 3 oder 4 ist,

n + m 2, 3 oder 4 ist, sowie

q 0 ist, wenn X ein Sauerstoffatom bedeutet und q 1 ist, wenn X ein Stickstoffatom darstellt.

Das Schutzmittel soll in einer wässrigen Phase löslich oder kolloidal dispergierbar, mit dem Detergens oder der Detergenszusammensetzung verträglich und in wässrigen Medien stabil sein. Der Ausdruck "dispergierbar" bedeutet, daß kolloidale Dispergierbarkeit des Schutzmittels bei solchen Konzentrationen vorliegt, in welchen das Schutzmittel beim praktischen Einsatz angewendet wird.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß Hautreiz- und andere, schwerwiegendere Formen von Dermatitis, welche durch den Kontakt mit Chemikalien (insbesondere Detergentien) verursacht werden, verringert oder beseitigt werden können, indem man die Haut mit einem Schutzmittel der vorstehend definierten Art in Berührung bringt. Ferner wurde festgestellt, daß diese Hautreizverminderung dadurch erreicht werden kann, daß man das Schutzmittel auf die Haut auf-

bringt, bevor diese mit der chemischen Reizsubstanz in Kontakt kommt.

Versuche, wie elektrophoretische Untersuchungen an Mischungen von löslichen Proteinen und dem Schutzmittel, zeigen, daß zwischen dem Protein und dem Schutzmittel eine Art Wechselwirkung erfolgt. Obwohl der aus den Proteinmolekülen und dem Schutzmittel gebildete Komplex mit Hilfe der genannten Elektrophorese isoliert werden kann, ist die spezielle Natur des Komplexes noch nicht aufgeklärt. Es besteht somit Grund zur Annahme, daß zwischen der Protein-Keratinschicht der Haut und dem Schutzmittel eine Wechselwirkung erfolgt. Es wird angenommen, daß sowohl eine Adsorption und eine gewisse chemische Wechselwirkung auftreten. Es wird ferner vermutet, daß eine cyclische Struktur im Schutzmittel dessen Adsorption an der Keratinschicht der Haut fördert und daß das Schutzmittel mit den Proteinmolekülen der Keratinschicht in Austauschwirkung steht. Man nimmt an, daß die Schutzmittel dazu in der Lage sind, mit verschiedenen Proteinmolekülen der Haut eine Wechselwirkung einzugehen bzw. daß dieser Effekt eintritt. Die durch ein Detergens oder eine andere Reizsubstanz verursachte Hautreizung wird vermutlich dadurch verursacht, daß das Detergens in die Haut eindringt, die Trennung und/oder den Abbau der Proteinmoleküle der Keratinschicht bewirkt, dadurch die lebenden Zellen der Haut dem Detergens preisgibt und - was schwerer wiegt - diese Zellen anderen, mit dem Detergens assoziierten und eine stärkere Reizwirkung ausübenden Verbindungen ausgesetzt. Man nimmt an, daß die durch den Kontakt verursachte Schädigung der Zellen zu Reiz, Entzündung und Dermatitis führt. Die in den erfindungsgemäßen Detergenszusammensetzungen eingesetzten Schutzmittel wirken vermutlich dem vorgenannten Abbau dadurch entgegen, daß sie zusätzliche Brücken zwischen den Proteinmolekülen der Keratinschicht schaffen, welche die Unversehrtheit der Hautoberfläche aufrechterhalten und dadurch verhindern, daß die Detergentsmoleküle durch die Keratinschicht hindurch zum lebenden Gewebe vordringen. Es sei jedoch festgestellt, daß die vorstehende Interpretation der Aktivität der erfindungsgemäßen Schutzmittel lediglich dem besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung dient, ohne daß damit damit irgendeine Festlegung bezweckt ist.

Die Schutzmittel sollen mit dem Detergens verträglich sowie dazu in der Lage sein, in der wässrigen Phase existent zu sein, d.h. ohne mit dem Wasser irreversibel zu reagieren.

Die erfindungsgemäßen Schutzmittel können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in den USA-Patentschriften 2 889 334, 2 987 522 und 3 251 852 beschrieben sind. Diese Verfahren können auf der Umsetzung einer Polycarbonsäure mit einem 1,2-Diaminoalkan, einem 1-Hydroxy-2-aminoalkan, einem 1-Amino-2-hydroxyalkan, einem N-monosubstituierten 1,2-Diaminoalkan, einem  $\alpha$ , $\beta$ -Alkanolamin und einem aliphatischen  $\alpha$ , $\beta$ -Diamin beruhen. Anstelle der Polycarbonsäure kann man auch das Säurehalogenid, wie das Säurechlorid, einsetzen. Spezielle Beispiele für Polycarbonsäuren, welche zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schutzmittel verwendet werden können, sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimesinsäure, 1,4-Cyclohexandcarbonsäure, 1,3-Cyclohexandcarbonsäure, 1,2-Cyclohexandcarbonsäure, 1,4-Cyclohex-2-endicarbonsäure, 1,4-Cyclohex-5-endicarbonsäure, 1,4-Cyclohex-1-endicarbonsäure, 1,4-Cyclohex-3-endicarbonsäure, 1,3-Cyclohex-2-endicarbonsäure, 1,3-Cyclohex-3-endicarbonsäure, 1,3-Cyclohex-5-endicarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,6-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, o-Benzoldiessigsäure, p-Benzoldiessigsäure, m-Benzoldiessigsäure, 1,2-Cyclohexandiessigsäure, 1,3-Cyclohexandiessigsäure, 1,4-Cyclohexandiessigsäure, 1,3,5-Benzoltriessigsäure, 1,3,5-Cyclohexantriessigsäure, Pyromellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure, 1,2,4,5-Cyclohexantetracarbonsäure, 1,2,4,5-Cyclohexentetracarbonsäure sowie ungesättigte Polycarbonsäureprodukte der Polymerisation von 2 bis 4 Molekülen einer monomeren äthylenisch ungesättigten C<sub>12-26</sub>-Fettsäure oder die hydrierten Derivate dieser ungesättigten Polycarbonsäureprodukte.

Die polymerisierte ungesättigte Polycarbonsäuren beinhaltenden Ausgangsmaterialien werden dadurch erhalten, daß man 2 bis 4 Moleküle einer äthylenisch ungesättigten C<sub>12-26</sub>-Fettsäure zu Produkten polymerisiert, welche 2 bis 4 Carboxylgruppen aufweisen. Zu diesen Produkten gehören das Dimere, Trimere und Tetramere oder entspre-

chende Gemische, wobei gegebenenfalls eine bestimmte Menge der eingesetzten Fettsäure in unpolymerisierter Form im jeweiligen Produkt enthalten ist. Die als Ausgangsverbindung eingesetzte äthylenisch ungesättigte Säure kann ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Bevorzugte ungesättigte Polycarbonsäureprodukte erhält man aus Linolsäure. Das Dimere von Linolsäure, ein im Handel erhältliches Produkt, wird besonders bevorzugt. Wenn man mehrfach ungesättigte Säuren einsetzt, weist das gebildete Dimere, Trimere oder Tetramere vermutlich Ungesättigtheit auf. Diese ungesättigten Polycarbonsäureprodukte können nach herkömmlichen Methoden hydriert werden, wobei man die entsprechenden gesättigten Dimere, Trimere, Tetramere oder entsprechende Mischungen erhält; diese Produkte eignen sich ebenfalls gut als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schutzmittel. Die gesättigten Derivate der ungesättigten Polycarbonsäure sind ebenfalls im Handel erhältlich. Zuweilen werden die gesättigten Derivate bevorzugt, insbesondere dann, wenn die Farbe von Bedeutung ist. Die gesättigten Derivate weisen nämlich häufig eine bessere (d.h. hellere) Farbe als das entsprechende ungesättigte Material auf.

Typische erfindungsgemäß verwendbare handelsübliche ungesättigte Polycarbonsäureprodukte sind die Empol<sup>®</sup> Dimer Acids der Emery Industries Inc. Aus der von Emery Industries Inc. herausgegebenen Literatur geht hervor, daß die Reaktionen der Carboxylgruppe der Empol<sup>®</sup> Dimer Acids typisch für aliphatische Carbonsäuren sind. Dies hat sich auch bestätigt. Die Umwandlung der Carboxylgruppe zu den anderen hier erwähnten Gruppen erfolgt somit analog zu den Umwandlungen, von denen bei der Herstellung der entsprechenden Derivate von anderen Carbonsäuren Gebrauch gemacht wird.

In mehreren Patentschriften sind Verfahren zur Herstellung der ungesättigten Polycarbonsäureprodukte, aus welchen die erfindungsgemäßen Schutzmittel erzeugt werden können, beschrieben; vgl. die USA-Patentschriften 2 482 761, 2 793 219 und 3 157 681.

Spezielle Beispiele für 1,2-Diaminoalkane sind Äthylendiamin, 1,2-Butandiamin, 1,2-Propandiamin, 1,2-Pentandiamin und 1,2-Hexandiamin.

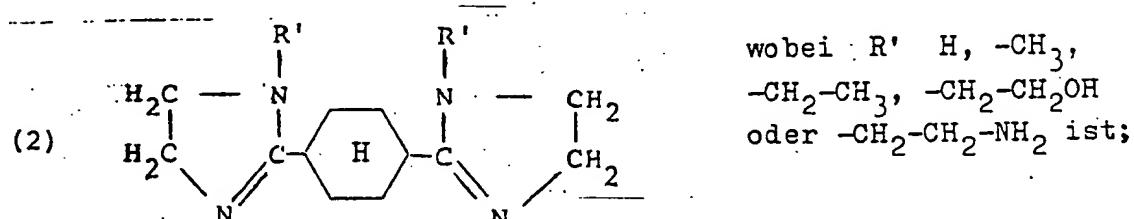
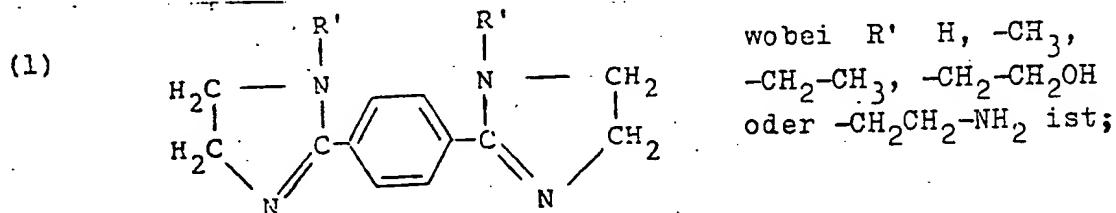
Spezielle Beispiele für 1-Hydroxy-2-aminoalkane sind 1-Hydroxy-2-aminopropan, Äthanolamin, 1-Hydroxy-2-aminobutan, 1-Hydroxy-2-aminopentan und 1-Hydroxy-2-aminohexan.

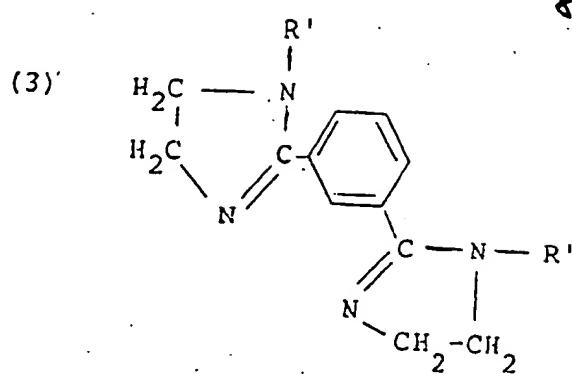
Spezielle Beispiele für 1-Amino-2-hydroxyalkane sind 1-Amino-2-hydroxypropan, 1-Amino-2-hydroxybutan, 1-Amino-2-hydroxypentan und 1-Amino-2-hydroxyhexan.

Spezielle Beispiele für N-monosubstituierte 1,2-Diaminoalkane sind N-Methyläthylendiamin, N-Äthyläthylendiamin, N-Propyläthylendiamin, N-Butyläthylendiamin, Hydroxyäthyläthylendiamin, Hydroxypropyläthylendiamin, Hydroxybutyläthylendiamin, Aminoäthyläthylendiamin, Aminopropyläthylendiamin und Aminobutyläthylendiamin.

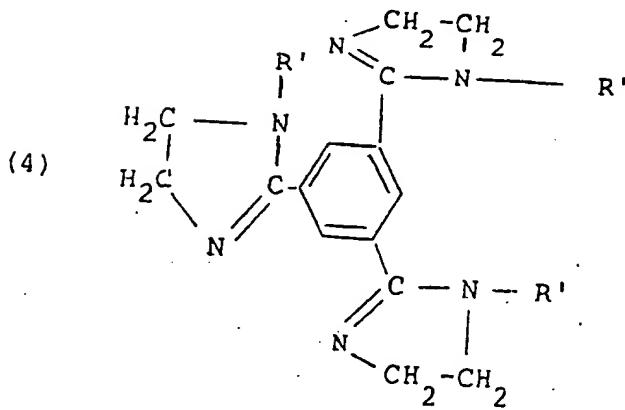
Der Rest R kann ein Wasserstoffatom oder ein beliebiges organisches oder anorganisches Kation sein, insbesondere ein die Wasserlöslichkeit förderndes Ion, z.B. ein Alkalion oder ein von einem wasserlöslichen Amin abgeleitetes Ion. Spezielle Beispiele sind das Natrium- und Kaliumion sowie das Kation von Triäthanolamin und von Diäthanolamin.

Beispiele für erfindungsgemäße Schutzmittel sind jene mit den nachstehenden Formeln

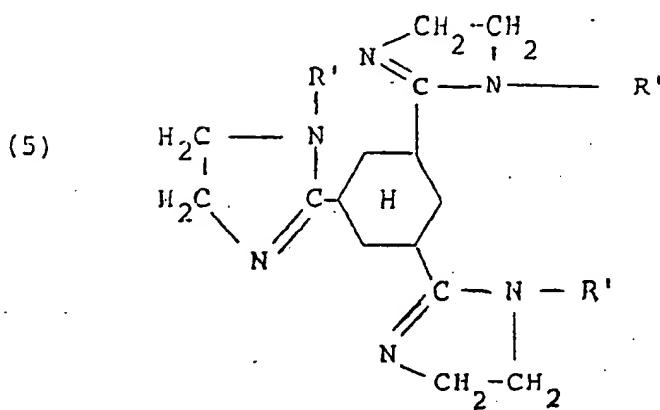




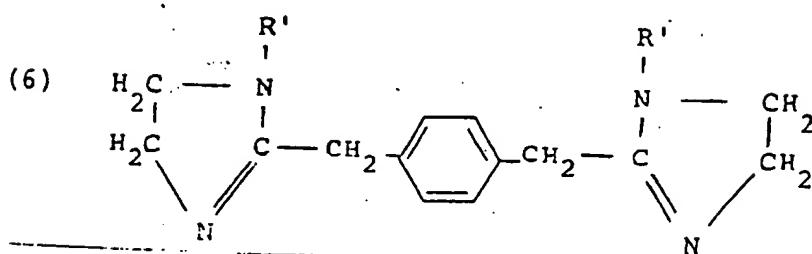
2362268  
wobei R' H, -CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  
oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ist;



wobei R' H, -CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  
oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ist;

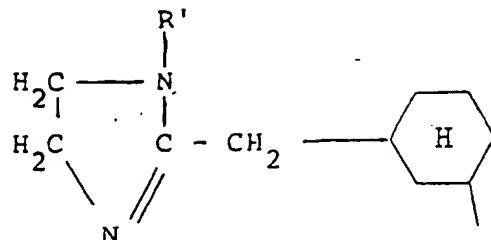


wobei R' H, -CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  
oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ist;

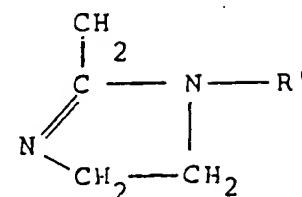


wobei R' H, -CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH oder  
-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ist;

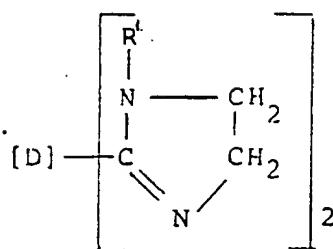
(7)



2362268  
wobei  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  ist;

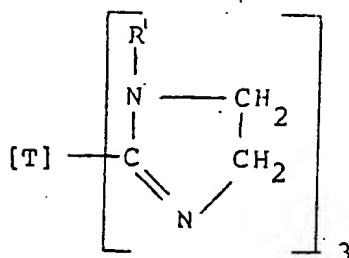


(8)



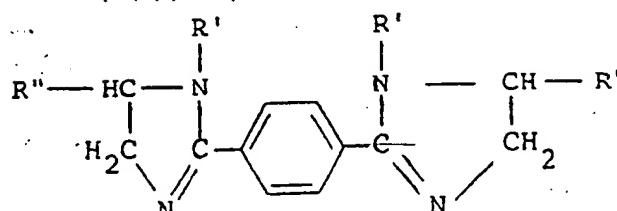
wobei  $D$  der carboxylfreie Rest der dimerisierten Linolsäure und  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  sind;

(9)



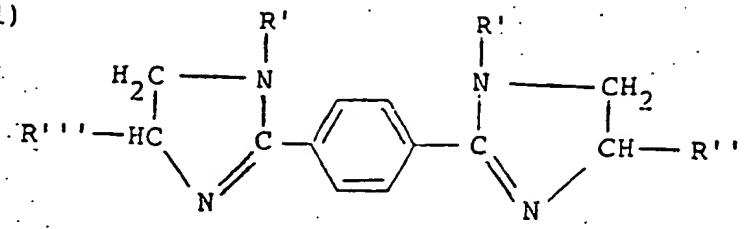
wobei  $T$  der carboxylfreie Rest der trimerisierten Linolsäure und  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  sind;

(10)



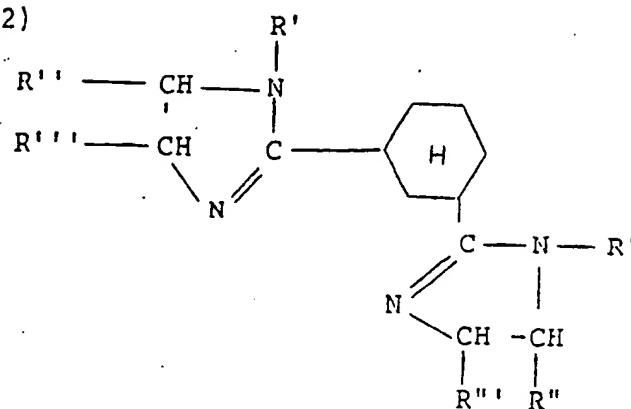
wobei  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  und  
 $R''$   $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  oder  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  sind;

(11)



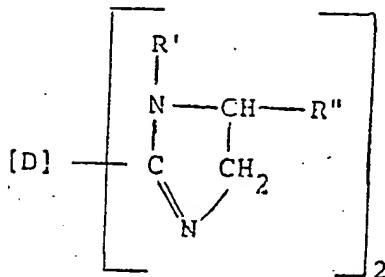
wobei  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$   
oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  und  
 $R'''$   $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
sind;

(12)



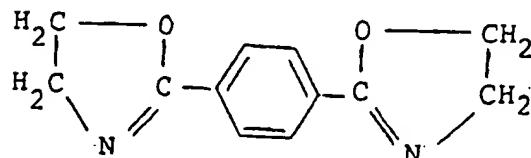
wobei  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  oder  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  und  $R''$  und  $R'''$   
 $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  oder  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  sind;

(13)

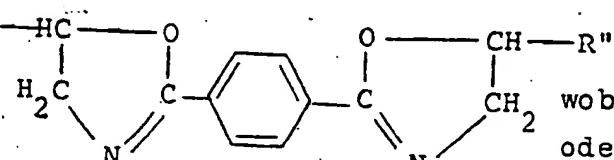


wobei  $R'$  H,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  oder  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  und  $R''$   $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
sind;

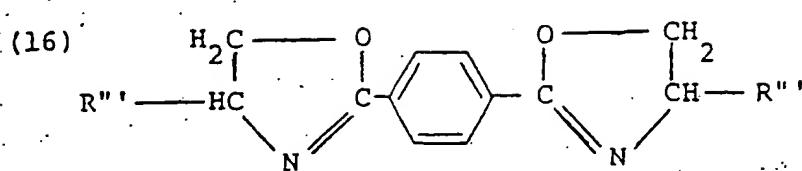
(14)



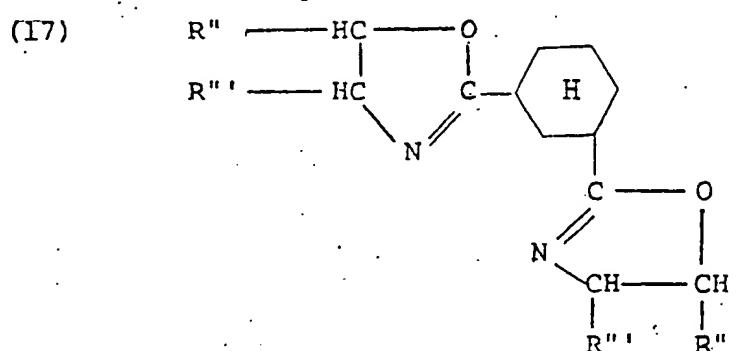
(15)



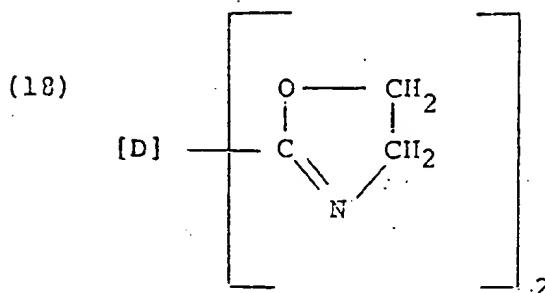
wobei  $R''$   $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   
oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ist;



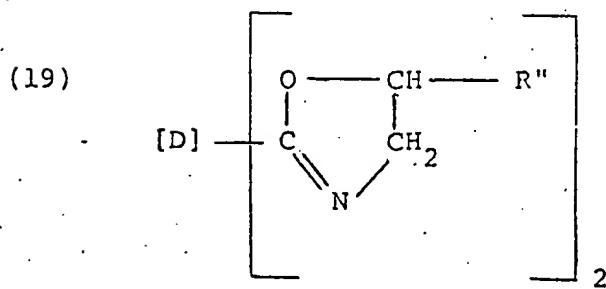
wobei  $R'''$   $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  oder  
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  ist;



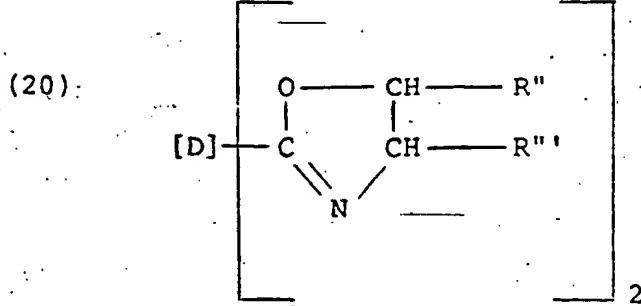
wobei  $R''$  und  $R'''$   
 $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  oder  
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  sind;



wobei  $\text{D}$  der  
carboxylfreie Rest  
der dimerisierten  
Linolsäure ist;

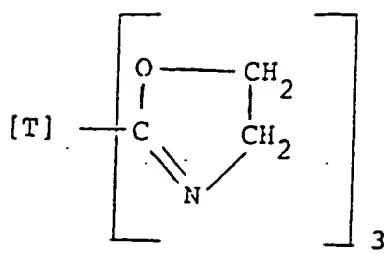


wobei  $\text{D}$  der carboxylfreie  
Rest der dimerisierten Li-  
nolsäure und  $R''$   $-\text{CH}_3$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$   
sind;



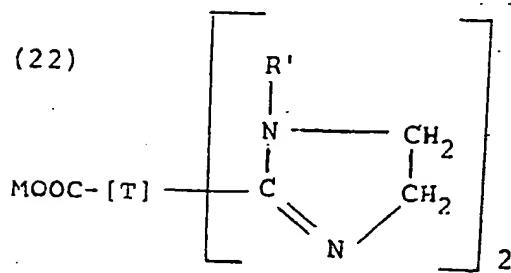
wobei  $\text{D}$  der carboxylfreie  
Rest der dimerisierten Li-  
nolsäure und  $R''$  und  $R'''$   
 $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$  oder  
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  sind;

(21)



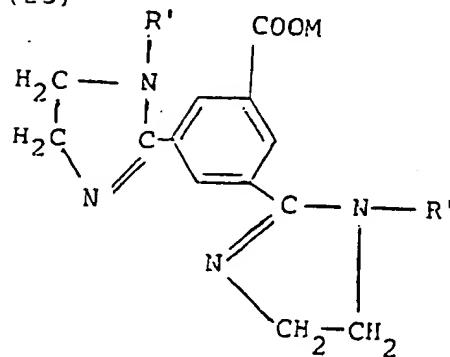
wobei  $\text{[T]}$  der carboxylfreie Rest der trimerisierten Linolsäure ist;

(22)



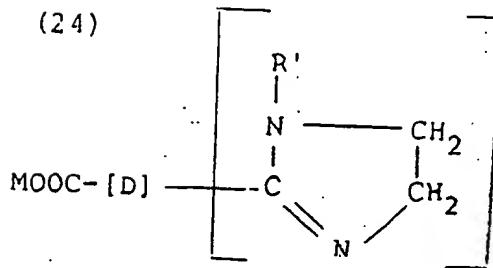
wobei  $\text{[T]}$  der carboxylfreie Rest der trimerisierten Linolsäure ist,  $\text{R}'$   $\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , oder  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  und  $\text{M}$   $\text{H}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  oder das Kation von Triäthanolamin sind;

(23)



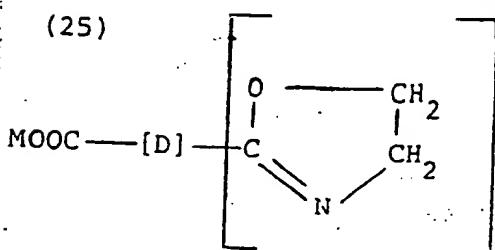
wobei  $\text{R}'$   $\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  ist und  $\text{M}$   $\text{H}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  oder das Kation von Triäthanolamin sind;

(24)



wobei  $\text{[D]}$  der carboxylfreie Rest der dimerisierten Linolsäure,  $\text{R}'$   $\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  und  $\text{M}$   $\text{H}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  oder das Kation von Triäthanolamin sind;

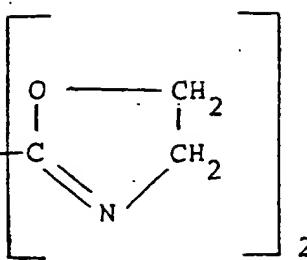
(25)



wobei  $\text{[D]}$  der carboxylfreie Rest der dimerisierten Linolsäure und  $\text{M}$   $\text{H}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  oder das Kation von Triäthanolamin sind;

(26)

MOOC - [T]



wobei  $\text{[T]}$  der carboxylfreie Rest der trimerisierten Linolsäure ist und M H, Na, K oder das Kation von Triäthanolamin bedeutet.

2

Die vorstehend beschriebenen Schutzmittel können in Kombination mit einem beliebigen anionaktiven, kationaktiven, nicht-ionogenen oder amphoteren Detergents eingesetzt werden. Es sei jedoch bemerkt, daß das Schutzmittel mit dem Detergents verträglich sein soll, damit die Ausfällung sowohl des Detergents als auch des Schutzmittels vermieden wird. Die Hautreizverringerung läßt sich bei allen verträglichen Kombinationen feststellen, obwohl das Ausmaß des Antireizeffekts mit den verschiedenen in Frage kommenden Schutzmitteln sowie mit dem Detergents variiert. Da einige Detergentien, insbesondere nicht-ionogene, an sich eine relativ geringe Reizwirkung aufweisen, ist das Schutzmittel in diesen Fällen wenig effektiv. Die Schutzwirkung des Mittels kommt jedoch zur Geltung, wenn Detergentien, die bei den üblicherweise angewendeten Konzentrationen nur einen geringen oder keinen Hautreiz hervorrufen, bei hohen Konzentrationen und/oder längerer Dauer des Kontakts mit der Haut geprüft werden.

Der Antireizeffekt des Schutzmittels zeigt sich innerhalb eines breiten Bereichs der Anteile des Mittels zum Detergents (z.B. 0,005 bis 10 Gewichtsteile pro Gewichtsteil). Optimale Ergebnisse werden jedoch im allgemeinen erzielt, wenn das Verhältnis Detergents/Schutzmittel 3 : 1 bis 1 : 3 (Gewichtsteile) beträgt. Dieser bevorzugte Bereich gilt unabhängig davon, ob das Detergents in verdünnter oder konzentrierter Form eingesetzt wird.

Zu den anionaktiven Detergentien, welche durch Kombination mit den beschriebenen Schutzmitteln verbessert werden, gehören sowohl die seifenartigen als auch die nicht-seifenartigen Detergentien. Bei-

Beispiele für solche Seifen sind die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze von höheren Fettsäuren ( $C_{10-26}$ ); Beispiele für nicht-seifenartige anionaktive Detergentien, mit welchen die beschriebenen Schutzmittel mit Vorteil eingesetzt werden, sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenylpolyoxyalkylensulfonate, Alkylglycerylathersulfonate, Alkylmonoglyceridsulfate, Alkylmonoglyceridsulfonate, Alkylpolyoxyäthylathersulfate, Acylsarkosinate, Acylester von Isothionaten, Acyl-N-methyltauride, Dialkylester von Sulfobornsteinsäure und Gemische dieser Verbindungen. Bei diesen nicht-seifenartigen Detergentien enthalten die Alkyl- oder Acylreste 9 bis 20 Kohlenstoffatome. Wie es bei den Seifen der Fall ist, werden diese Detergentien in Form der Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylolammoniumsalze sowie ähnlicher wasserlöslicher Salze eingesetzt. Spezielle Beispiele sind Natriumlaurylsulfat, Kalium-N-methyllauroyltaurid, Triäthanolammoniumdodecylsulfonat, Kaliumpolyoxypropylbenzolsulfonat, Natriumlaurylsulfonat, der Dioctylester von Natriumsulfobornsteinsäure, das Natriumsalz von Laurylpolyoxyäthylensulfat und das Natriumsalz von Tridecylätherpolyoxyäthylensulfat.

Zu den kationaktiven Detergentien, deren Hautreizwirkung durch Zugabe der erfundungsgemäßen Schutzmittel verringert werden kann, gehören insbesondere quaternäre Ammoniumsalze mit mindestens einem Alkylrest mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen. Obwohl die Halogenionen die gebräuchlichsten Anionen darstellen, kann das Anion auch z.B. ein Acetat-, Phosphat-, Sulfat- oder Nitrition sein. Spezielle Beispiele für kationaktive Detergentien sind Distearyldimethylammoniumchlorid, Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Kokosdimethylbenzylammoniumchlorid, Dikokosdimethylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, wasserlösliche Stearylamin-salze, wie Stearylaminacetat und Stearylamin-hydrochlorid, Stearyldimethylamin-hydrochlorid, Distearylamin-hydrochlorid, Alkylphenoxyäthoxyäthylidimethylammoniumchlorid, Decylpyridiniumbromid, das Pyridiniumchlorid-derivat der Acetylaminooäthylester von Laurinsäure, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Decylaminacetat, Lauryldimethyläthylammoniumchlorid, die Salze von Milchsäure, Citronensäure und anderer Säuren

von Stearyl-1-amidoimidazolin mit Methylchlorid, Benzylchlorid, Chloressigsäure und ähnlichen Verbindungen, sowie Gemische der vorgenannten Verbindungen.

Zu den amphoteren (ampholytischen) Detergentien, welche durch Zugeabe der beschriebenen Schutzmittel verbessert werden können, gehören Alkyl- $\beta$ -iminodipropionat, Alkyl- $\beta$ -aminopropionat, Fettimidazoline, Betaine und Gemische dieser Verbindungen. Spezielle Beispiele für solche amphotere Detergentien sind 1-Kokos-5-hydroxyäthyl-5-carboxymethylimidazolin und Dodecyl- $\beta$ -alanin.

Die erfindungsgemäßen Schutzmittel können, wie erwähnt, auch in Kombination mit nicht-ionogenen Detergentien eingesetzt werden. Die günstigen Wirkungen der Zugabe des Schutzmittels sind jedoch weniger ausgeprägt, da nicht-ionogene Detergentien an sich keine derartige Reizwirkung wie die vorstehend beschriebenen Detergentien aufweisen. Zu den nicht-ionogenen Detergentien gehören insbesondere die Alkylenoxidäther von Phenolen, Fettalkoholen und Alkylmercaptanen, die Alkylenoxidester von Fettsäuren, die Alkylenoxidäther von Fettsäureamiden, die Kondensationsprodukte von Äthylenoxid mit Fettsäureteilestern sowie Gemische dieser Verbindungen. Die Polyoxyalkylenkette solcher Detergentien kann 5 bis 30 Alkylenoxideneinheiten aufweisen, wobei jede Alkyleneinheit 2 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist. Spezielle Beispiele für nicht-ionogene Detergentien sind Nonylphenolpolyoxyäthylenäther, Tridecylalkoholpolyoxyäthylenäther, Dodecylmercaptanpolyoxyäthylenthioäther, der Laurinester von Polyäthylenglykol, der Laurinester von Methoxypolyäthylenglykol, der Laurinester von Sorbitanpolyoxyäthylenglykol, der Laurinester von Sorbitanpolyoxyäthylenäther sowie Gemische dieser Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Schutzmittel verringern besonders stark die Reizwirkung, welche durch anionaktive Detergentien wie die Alkylsulfate und -sulfonate sowie die Alkylbenzolsulfate und -sulfonate und durch kationaktive Detergentien wie die vorstehend beschriebenen fettalkylhaltigen quaternären Ammoniumverbindungen hervorgerufen wird.

Viele der vorstehend beschriebenen Detergentien werden bei ihrem praktischen Einsatz - abhängig vom beabsichtigten technischen Nutzeffekt des jeweiligen Detergents - in Kombination mit Waschmittelverstärkern (Buildern) oder anderen Zusatzstoffen eingesetzt. Die Gegenwart solcher Zusatzstoffe beeinträchtigt nicht die Fähigkeit des Schutzmittels, dem durch das Detergent verursachten Hautreiz entgegenzuwirken. Der Hautreiz wird, wie erwähnt, dadurch bewirkt, daß das Detergent einen Abbau des Keratins der Haut verursacht. Obwohl das Detergent selbst unter Umständen keine extreme Reizwirkung besitzt, ermöglicht es anderen, in Kombination mit ihm angewendeten und stark reizenden Substanzen, mit dem lebenden Gewebe der Haut in Berührung zu kommen. Dies führt selbst dann zu einer Reizwirkung, wenn diese Stoffe in Abwesenheit des Detergents keinen Reiz verursachen, da sie keinen Abbau des Keratins der Haut bewirken können. Die Schutzmittel der Erfindung besitzen somit die Fähigkeit, die Haut gegenüber der durch solche Zusatzstoffe verursachten Reizung zu schützen. Die in handelsüblichen Detergentspräparaten eingesetzten Builder sind im allgemeinen Alkalosalze von schwachen anorganischen Säuren, die allein oder in gemischter Form angewendet werden; Beispiele dafür sind Alkali-, Ammonium- oder substituierte Ammoniumcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate und -silikate. Spezielle Beispiele für diese Salze sind Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Natriumtetraborat, Natriumpyrophosphat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriummono- und -diorthophosphat, Natriummetasilikat und Gemische dieser Salze.

Die mit den Zusätzen bzw. Buildern konfektionierten erfindungsgemäßen Detergentszusammensetzungen können ferner weitere, üblicherweise in Detergentspräparaten eingesetzte Hilfsstoffe enthalten, beispielsweise Parfums, Antitrübungsmittel, Mittel gegen die Wiederabscheidung, Bakteriostatika, Farbstoffe, Fluoreszenzmittel, Textilweichmachungsmittel, Sauerstoff- oder Chlorbleichmittel, Schäummittel, Schauminhibitoren oder Sequestrants (Metallkomplexbildner). Die anorganischen Builder oder die Kombination aus den Buildern und den beschriebenen Hilfsstoffen kann bis zu 80 % der konfektionierten Detergentszusammensetzung ausmachen; der Rest der konfektionierten

ten Detergenszusammensetzung besteht aus dem Detergens und dem Schutzmittel.

Die erfindungsgemäßen Detergenszusammensetzungen umfassen z.B. Waschmittel für Wäschereien oder für den Haushalt, Shampoos und industrielle Wasch- bzw. Reinigungsmittel. Durch das erfindungsgemäße Schutzmittel werden die wirksamen Konzentrationen des Detergens nicht beeinflußt. Die üblicherweise angewendeten Detergenskonzentrationen sind somit bei den abgewandelten Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ebenfalls anwendbar.

Die Einsatzfähigkeit des Schutzmittels beschränkt sich jedoch nicht auf nicht-konfektionierte oder konfektionierte Wasch- bzw. Reinigungsmittel. Das Mittel eignet sich vielmehr als Zusatzstoff für beliebige Zusammensetzungen, welche ein Detergens des beschriebenen Typs zusammen mit anderen Substanzen enthalten, die Hautreiz verursachen können. Zu diesen Zusammensetzungen gehören insbesondere Schmierstoffe, die anorganische Salze enthalten; ein spezielles Beispiel bilden die Schneidöle. Die Reizsubstanz kann dem anorganischen oder dem organischen Typ angehören. Dies ist im Hinblick auf die vorstehenden Erläuterungen nicht überraschend, da der auf das Schutzmittel zurückzuführende Schutz auf der Wechselwirkung mit der Keratinschicht der Haut und nicht auf der Wechselwirkung mit der Reizsubstanz beruht. Wegen dieser Wechselwirkung ist es außerdem für die Erzielung des Hautschutzes nicht erforderlich, das Schutzmittel mit der Reizsubstanz zu kombinieren. Das Schutzmittel kann daher auf die Haut vor deren Kontakt mit einer Reizsubstanz aufgebracht werden und schützt die Haut dann langzeitig gegen eine darauffolgende Reizung.

Zur Prüfung des Reizeffekts sowie der Schutzwirkung des Schutzmittels wird die Haut unter den nachstehend näher erläuterten Normbedingungen durch Eintauchen oder auf andere Weise mit einer die Reizsubstanz mit und ohne das Schutzmittel enthaltenden Lösung in Berührung gebracht. Die nachstehend aufgeführten Werte werden anhand eines Standardeintauchtests bestimmt, bei dem Albinomeerschweinchen als Versuchstiere dienen. Das jeweilige Versuchstier, welches etwa 300 bis 325 g wiegt, wird an drei aufeinander-

folgenden Tagen täglich 4 1/2 Stunden bis zur Brustregion in die Testlösung bei 40°C eingetaucht. Jedes Versuchstier wird nach jedem Eintauchvorgang gründlich gewaschen und getrocknet. 3 Tage nach den letzten Eintauchvorgängen wird die Haut jedes Versuchstieres auf grobe Veränderungen untersucht; dem jeweiligen Hautschädigungsgrad wird eine Bewertungszahl zugeordnet. Im allgemeinen werden drei Versuchstiere gleichzeitig in derselben Lösung getestet. Das Bewertungssystem beruht auf einer Zahlenreihe von 1 bis 10, wobei die Zahlen die in Tabelle I angegebenen Bedeutungen haben.

T a b e l l e I

Bewertungs- zahl	grobe Reaktion	Hautschädigung
---------------------	----------------	----------------

1	schwere(s) Rißbildung und Bluten; Absterben des Hautgewebes	extrem schwer: Tod des Versuchstiers in den meisten Fällen
2	schwere Rißbildung; mäßiges Bluten	extrem schwer: Tod des Versuchstiers in den meisten Fällen
3	schwere Rißbildung; leichtes bis mäßiges Bluten	schwer
4	mäßige Rißbildung	schwer
5	leichte Rißbildung	mäßig
6	schwere Abschilferung	mäßig
7	Ödeme; leichte bis mäßige Abschilferung	mäßig
8	leichte Abschilferung und mäßige Ödeme	leicht
9	leichte Rötung und Ödeme	leicht
10	normal	normal

Obwohl dieser Beanspruchungstest mit Hilfe von extrem verdünnten Lösungen durchgeführt wird, sind seine Bedingungen im Vergleich zu jenen, denen der Mensch ausgesetzt ist, übertrieben; trotzdem hat es sich ergeben (vgl. die kanadische Patentschrift 639 398), daß der Test einen ausgezeichneten Maßstab für den an menschlicher Haut festgestellten Reizeffekt abgibt.

Zur Herstellung der Testlösung werden zuerst 100 g eines Konzentrats erzeugt, aus welchem anschließend die Testlösung (Konzentration 1 Vol.-%) zubereitet wird. Bei der Erzeugung des homogenen Konzentrats, welches leicht verdünnbar ist, wird als weiterer Bestandteil nach Bedarf Igepal CA-630, d.h. ein handelsübliches, nicht-ionogenes Netzmittel auf Basis von Octylphenoxyxypoly-(oxyäthylen)-äthanol, hinzugefügt. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen werden das Detergens und das Schutzmittel im allgemeinen jeweils in einer Konzentration von 15 Gew.-%, bezogen auf die genannten 100 g Konzentrat, eingesetzt. Wenn ein konfektioniertes Detergens verwendet wird, stimmt man die Detergensemenge auf die niedrigere Konzentration an aktivem Detergens ab.

### Beispiel 1 bis 9

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Wirkung der erfindungsgemäßen Schutzmittel zur Verringerung des durch Detergentien verursachten Hautreizes.

Bei jedem Beispiel wird der vorstehend beschriebene Test mit Vergleichs-Detergentszammensetzungen (Beispiel 1 und 2) und der das Schutzmittel enthaltenden erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Beispiel 3 bis 9) durchgeführt. Der Grad der Reizung wird gemessen; die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt, wobei die Substituenten der Schutzmittel jenen der allgemeinen Formel I entsprechen.

T a b e l l e II

Bsp. Nr.	R	R'	R''	R'''	m	n	q	X	Detergens	Bewertungszahl
1	-	--	-	-	0	-	-	-	NLS	3
2	-	-	-	-	0	-	-	-	ABS	4
3	$\text{D}^1$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H	H	0	2	1	N	NLS	8
4	$\text{D}^1$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	H	H	0	2	1	N	ABS	8
5+	$\text{D}^1$	H	H	H	0	2	1	N	NLS	9
-6+	$\text{D}^1$	H	H	H	0	2	1	N	ABS	9
7+	$\text{D}^1$	-	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0	2	0	O	NLS	7
8	$\text{D}^1$	-	H	H	0	2	0	O	NLS	8
9	$\text{D}^1$	H	H	H	0	2	1	N	NLS	9

90

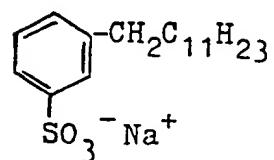
+ Igepal CA 630 zugesetzt

/D/ carboxylfreier Rest der dimerisierten Linolsäure (Empol 1014)

/D\*/ carboxylfreier Rest der hydrierten dimerisierten Linolsäure  
(Empol 1010)

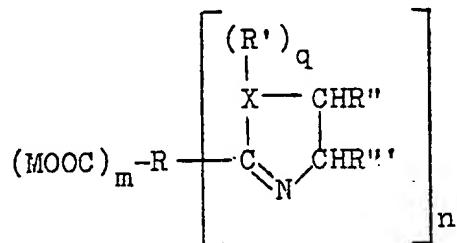
NLS Natriumlaurylsulfat

ABS Alkylbenzolsulfonat der Formel



## P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Detergenszusammensetzung, im wesentlichen bestehend aus einem hautreizenden Detergens und einer zur Verringerung des Hautreizes wirksamen Menge eines verträglichen Schutzmittels mit der nachstehenden allgemeinen Formel



in der R der carboxylfreie Rest einer aromatischen, cycloaliphatischen oder Aralkyldi-, -tri- oder -tetracarbonsäure, der carboxylfreie Rest des durch Polymerisation von 2 bis 4 Molekülen einer monomeren äthylenisch ungesättigten C<sub>12-26</sub>-Fettsäure erhaltenen ungesättigten Polycarbonsäureprodukts oder der carboxylfreie Rest des hydrierten Derivats dieses ungesättigten Polycarbonsäureprodukts ist,

R' ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder einen C<sub>1-6</sub>-Alkyl- oder hydroxyl- oder aminosubstituierten C<sub>1-6</sub>-Alkylrest bedeutet,

R" und R'" jeweils ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1-6</sub>-Alkylrest darstellen,

X ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom bedeutet,

$M$  ein Wasserstoffatom oder ein Kation darstellt,

m 0, 1 oder 2 ist,

$n = 1, 2, 3$  oder  $4$  ist,

$n + m = 2, 3$  oder  $4$  ist, sowie

q = 0 ist, wenn X ein Sauerstoffatom bedeutet und q = 1 ist, wenn X ein Stickstoffatom darstellt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Schutzmittels 0,005 bis 10 Gewichtsteile pro Gewichtsteil des Detergens beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest des durch Polymerisation von 2 bis 4 Molekülen einer monomeren äthylenisch ungesättigten C<sub>12-26</sub>-Fettsäure erhaltenen ungesättigten Polycarbonsäureprodukts ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest von dimerisierter Linolsäure ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest des hydrierten Derivats der durch Polymerisation von 2 bis 4 Molekülen einer monomeren äthylenisch ungesättigten C<sub>12-26</sub>-Fettsäure erhaltenen ungesättigten Polycarbonsäure ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest des hydrierten Derivats von dimerisierter Linolsäure ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R' -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH ist, R" und R''' jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, m 0 ist, n 2 ist, q 1 ist und X ein Stickstoffatom darstellt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R' ein Wasserstoffatom bedeutet, R" und R''' jeweils ein Wasserstoffatom darstellen, m 0 ist, n 2 ist, q 1 ist und X ein Stickstoffatom bedeutet.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R" und R''' jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, m 0 ist, n 2 ist, q 0 ist und X ein Sauerstoffatom darstellt.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R" ein Wasserstoffatom bedeutet, R''' eine Äthylgruppe darstellt, m 0 ist, n 2 ist, q 0 ist und X ein Sauerstoffatom bedeutet.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest einer aromatischen Dicarbonsäure ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der carboxylfreie Rest einer aromatischen Dicarbonsäure der carboxylfreie Rest von Isophthalsäure ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß R' ein Wasserstoffatom bedeutet, R" und R'" jeweils ein Wasserstoffatom darstellen, m 0 ist, n 2 ist, q 1 ist und X ein Stickstoffatom bedeutet.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß R'  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  ist, R" und R'" jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten, m 0 ist, n 2 ist, q 1 ist und X ein Stickstoffatom darstellt.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest einer cycloaliphatischen Dicarbonsäure ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R der carboxylfreie Rest einer Aralkyldicarbonsäure ist.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens ein anionaktives Detergens ist.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens ein kationaktives Detergens ist.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens ein nicht-ionogenes Detergens ist.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens ein amphoteres Detergens ist.
21. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

sie 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Detergenszusammensetzung,  
von anorganischen wasserlöslichen Detergens-Buildern enthält.

-----

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**